

Получение и сегнетоэлектрические свойства керамических твердых растворов и композитов на основе ниобата калия-натрия и титаната-натрия висмута

Е.Д. Политова¹, Г.М. Калева¹, С.Ю. Стефанович², А.В. Мосунов², Н.В. Садовская³,
Т.С. Ильина⁴, Д.А. Киселев⁴, В.В. Шварцман⁵

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук, 119991 Москва, Россия
e-mail: politova@nifhi.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

³Институт кристаллографии, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской Академии Наук, 119333 Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049 Москва, Россия

⁵Институт Материаловедения, Университет Дуйсбурга-Эссена, 45141 Эссен, Германия

Бесвинцовые оксидные материалы на основе сегнетоэлектрика со структурой перовскита ниобата калия-натрия ($(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN) и сегнетоэлектрика-релаксора титаната натрия-висмута ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) рассматривают среди наиболее перспективных для разработки новых конденсаторных, пьезоэлектрических, электрокалорических и других материалов для замены используемых, содержащих высокотоксичный оксид свинца [1-9].

Традиционным способом создания новых материалов является модифицирование составов из области морфотропной фазовой границы (МФГ). При этом помимо структурного (intrinsic) вклада, определяемого замещением катионов в подрешетках А- и В-структуры перовскита, на формирование функциональных характеристик также влияет вклад, определяемый переключением доменов (extrinsic) под действием прикладываемого электрического поля. Важную роль в формировании пьезоэлектрических и электрокалорических свойств играют величины спонтанной поляризации, коэрцитивного поля, электропроводимости и релаксационные свойства оксидов.

Методом твердофазного синтеза получены составы твердых растворов и композитов на основе перовскитов KNN и NBT, модифицированные донорными и акцепторными добавками в позициях А- и В- структуры перовскита. Для улучшения плотности и регулирования свойств керамики дополнительно модифицировали сверхстехиометрическими добавками KCl, NaCl, LiF, ZnO и CuO [10-17].

Образцы изучали, используя комплекс физико-химических методов: рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, диэлектрической спектроскопии, генерации второй гармоники лазерного излучения и силовой микроскопии пьезоотклика.

Изучены фазовый состав, параметры кристаллической структуры, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства перовскитных керамик на основе KNN и NBT из области МФГ. Наблюдаемые изменения параметров элементарных ячеек определяются ионными радиусами замещающих катионов. Установлена зависимость функциональных характеристик образцов от состава добавок и размера зерен керамик. Установлена оптимизация свойств композитных керамик релаксор-сегнетоэлектрик. Выявлены составы, характеризующиеся повышением значений диэлектрической проницаемости и величины спонтанной поляризации при комнатной температуре, установлена их корреляция со значениями эффективного локального пьезокоэффициента, что свидетельствует о перспективах улучшения функциональных свойств составов на основе KNN и NBT.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект 21-53-12005), госзаданий Минобрнауки РФ по теме № 45.22 (АААА-А18-118012390045-2), проекту № 0718-2020-0031 и госзаданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

1. K. Wang, F.-Z. Yao, W. Jo, D. Gobeljic, V.V. Shvartsman, D.C. Lupascu, J.-F. Li, J. Rödel, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 4079 (2013).
2. P. K. Panda and B. Sahoo, *Ferroelectrics* **474**, 128 (2015).
3. D. Alikin, A. Turygin, A. Kholkin and V. Shur, *Materials* **10**, 47 (2017).
4. D. Damjanovic and G. A. Rossetti *J. MRS Bulletin* **43**, 588 (2018).
5. J. Rödel and J.F. Li, *MRS Bulletin* **43**, 576 (2018).
6. K. Shibata, R. Wang, T. Tou, and J. Koruza, *MRS Bulletin* **43**, 612 (2018).
7. R. Kumar R. and S. Singh, *Sci. Rep.* **8**, 3186 (2018).
8. D. Gobeljic, V.V. Shvartsman, A. Belianinov, B. Okatan, S. Jesse, S.V. Kalinin, C. Groh, J. Rödel and D.C. Lupascu, *Nanoscale* **8**, 2168 (2016).
9. H. Nishiyama, A. Martin, K. Hatano, S. Kishimoto, N. Sasaki, K.G. Webber and K. Kakimoto, *J. Ceram. Soc. Japan* **129**, 127 (2021).
10. E.D. Politova, G.M. Kaleva, A.V. Mosunov N.V. Sadovskaya, D.A. Kiselev, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, S.Yu. Stefanovich, *Diffusion Foundations* **27**, 90 (2020).
11. Е.Д. Политова, Д.А. Стребков, А.В. Мосунов, Н.В. Голубко, Г.М. Калева, С.Ю. Стефанович, А.Б. Логинов, Б.А. Логинов, Р.К. Panda, *Неорганические Материалы* **56**, 96 (2020).
12. E.D. Politova, G.M. Kaleva, A.V. Mosunov, N.V. Sadovskaya, D.A. Kiselev, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, and S.Yu. Stefanovich, *Ferroelectrics* **569**, 201 (2020).
13. Г.М. Калева, Е.Д. Политова, А.В. Мосунов, С.Ю. Стефанович, *Неорг. Матер.* **56**, 1130 (2020).
14. E.D. Politova, G.M. Kaleva, A.V. Mosunov, N.V. Sadovskaya, D.A. Kiselev, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, S.Yu. Stefanovich, and E. A. Fortalnova, *Ferroelectrics* **560**, 38 (2020).
15. E.D. Politova, G.M. Kaleva, N.V. Golubko, A.V. Mosunov, N.V. Sadovskaya, D.A. Kiselev, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, S.Yu. Stefanovich, *Mater. Sci. Engineering* **848**, 012072, (2020).
16. Г.М. Калева, Е.Д. Политова, А.В. Мосунов, С.Ю. Стефанович, А.Б. Логинов, Д.Р. Кашапов, А.А. Ефремова, Т.А. Кокшарова, Ю.В. Хрипунов, Б.А. Логинов, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **7**, 18 (2020).
17. Г.М. Калева, Е.Д. Политова, А.В. Мосунов, С.Ю. Стефанович, *Неорганические Материалы* **57**, 567 (2021).